Ueber

Diazomethan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

August Nold

aus Diez a. Lahn.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1897.

Ueber

Diazomethan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

August Nold

aus Diez a. Lahn.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1897.

Von der Fakultät angenommen den 29. Juli 1896

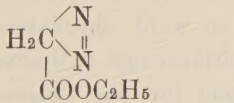
Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0120

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Freiherr von Pechmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für das Wohlwollen und das Interesse, welches er meinen Studien entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während die Diazo- und Azoverbindungen der aromatischen Reihe schon lange bekannt sind, fehlten bis vor wenigen Jahren die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe. Vergebens suchte man die Reaktion, die zu den aromatischen Diazoverbindungen führt, auf die fetten Amidoverbindungen zu übertragen, bis es Curtius [1]) durch Anwendung von Derivaten der Amidosäuren, der Amidosäureester, gelang, die Diazoverbindungen der Fettreihe darzustellen. Diese neue Klasse von Körpern, die Diazofettsäureester, teilt mit den entsprechenden aromatischen Verbindungen das Verhalten und die Reaktionsfähigkeit, in Bezug auf die Konstitution weichen sie von diesen ab. Durch seine Untersuchungen hat Curtius [2]) festgestellt, dass der gesammte Stickstoff durch zwei einwertige Elemente oder Radikale ersetzt werden kann. Es resultieren Verbindungen, die die für den Diazostickstoff eingetretenen Elemente an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Daraus folgt, dass die Diazofettsäureester die zweiwertige Azogruppe —N=N— enthalten, welche an einem Kohlenstoff haftet, mit andern Worten, dass in ihnen die zweiwertige Gruppe: vorkommt. Der einfachste Diazofettsäureester, der Diazoessigester, besitzt demgemäss folgende Formel:

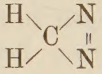


Die Diazofettsäureester sind meistens schwach gelblich gefärbte Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt sieden und mit Wasserdampf destilliert werden können, ziemlich beständige, reaktionsfähige

1) Curtius, Journal für prakt. Chemie. **38.** 396.
2) Curtius, Journal für prakt. Chemie. **38.** 413.

Verbindungen. An ungesättigte Verbindungen addieren sie sich zu gleichen Molekülen unter Entstehung von Stickstofffünfringen [1]). Mit organischen Säuren zerfallen sie unter Entwicklung des gesammten Stickstoffs in Derivate des betreffenden Fettsäureesters, in denen die eine der durch den Austritt des Stickstoffs freigewordenen Valenzen durch Wasserstoff und die andere durch den Rest der einwirkenden Säure gesättigt ist (Curtius l. c.). Ganz analog verhalten sich die Halogenwasserstoffsäuren, die halogensubstituierte Fettsäureester liefern.

Die einfachste aliphatische Diazoverbindung ist nun die, in der die beiden freien Valenzen der charakteristischen Gruppe: durch Wasserstoff gesättigt sind, von folgender Konstitution:



Diesen Körper, ein Methan, in dem zwei Wasserstoffe durch die Diazogruppe ersetzt sind und daher Diazomethan genannt, kann man nicht nach Art der Diazofettsäureester darstellen, vielmehr gelangte der Entdecker v. Pechmann [2]) auf einem Umweg dazu. Er beobachtete bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosomethylurethan das Auftreten gelber Dämpfe, die mit Aether flüchtig demselben eine gelbe Farbe verleihen. Die gelbe ätherische Lösung entwickelt mit einem Tropfen Wasser unter Entfärbung lebhaft Stickstoff, und aus der weiteren Untersuchung ergab sich die Identität der gelben Dämpfe mit Diazomethan. Dasselbe stellt ein gelbes Gas dar, welches bei sehr niedriger Temperatur sich zu einer gelben Flüssigkeit kondensieren lässt, die bei etwa 0 ° siedet.

Das Diazomethan zeigt das charakteristische Verhalten der ähnlich konstituierten Diazofettsäureester, nur ist es weit reaktionsfähiger; so vereinigt es sich z. B. mit ungesättigten Verbindungen schon in der Kälte zu wohl charakterisierten Additionsprodukten, die ebenfalls Stickstofffünfringe enthalten.

Viel wichtiger und für das Diazomethan charakteristischer ist das Verhalten gegen Verbindungen, die den Austritt des Stickstoffs bewirken. Auch in dieser Reaktion gleicht es den Diazofettsäureestern. Lässt man eine organische Säure auf Diazomethan einwirken,

1) E. Buchner, Liebig's Ann. **273**. 214.
2) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **27**. 1888.

so entweicht der gesammte Stickstoff und die Säure spaltet sich in Wasserstoff und das Radikal, die an die Stelle der beiden freigewordenen Valenzen treten. Als Beispiel sei die Essigsäure erwähnt; die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$H_2C\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} + HOCO-CH_3 = N_2 + H_3COCO-CH_3.$$

Das Produkt ist essigsaures Methyl. Es ist also der Methylester entstanden. Die Reaktion tritt bei allen Verbindungen mit sauren Eigenschaften mit Leichtigkeit ein. Selbst Basen, die ein durch Methyl ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, werden methyliert. Mit Phenolen und Alkoholen entstehen die Aether.

Diese Methylierung verläuft in der Kälte ohne Wärmezufuhr in Abwesenheit fremder Körper und kann deshalb vielleicht zu Konstitutionsbestimmungen bei Verbindungen, deren Struktur unsicher ist, benutzt werden. Mit Hilfe des Diazomethans hat v. Pechmann z. B. den neutralen Ester der Phenylhydrazonmesoxalsäure dargestellt, während die Versuche, denselben nach den allgemeinen Methylierungsverfahren darzustellen, misslangen.

Die von mir ausgeführte Untersuchung zerfällt in zwei Abschnitte; der erste handelt im wesentlichen über das Verhalten des Diazomethans gegen Phenylsenföl, der zweite über seine Einwirkung auf aromatische Nitrosoverbindungen.

I. Abschnitt.

Theoretischer Teil.

Einwirkung von Diazomethan auf schwefelhaltige Verbindungen.

Untersuchungen von Curtius und Buchner l. c. über Diazoessigester haben ergeben, dass derselbe sich an die Aethylenbindung unter Bildung von Fünfringen addiert. Da Diazomethan dieselbe Atomgruppierung enthält, so war ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Ebenso wahrscheinlich war es, dass diese Additionsreaktion nicht allein auf die Kohlenstoffdoppelbindung beschränkt war sondern auch bei anderen doppelt gebundenen Atomen stattfinden konnte. Da nach vorläufigen Versuchen Phenylsenföl glatt zu leicht fassbaren Verbindungen führte, wurde mit diesem die Untersuchung durchgeführt. Molekulare Mengen Diazomethan und Phenylsenföl, in Aether gelöst, wurden einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Eine merkbare Einwirkung wurde im Anfang nicht wahrgenommen; nach 2—3 Stunden aber scheiden sich Nadeln des Reaktionsproduktes aus, deren Menge rasch wächst.

Weil zu vermuten war, dass die Gruppe C=S an der Reaktion beteiligt ist, so liess ich einige andere Körper auf Diazomethan einwirken, welche diese Gruppe enthalten. Auf den symmetrischen Diphenylthioharnstoff wirkt Diazomethan weniger leicht ein. Die gelbe Farbe der ätherischen Lösung verschwindet erst nach 24 Stunden; auch ist während dieser Zeit das Diazomethan am Geruch erkennbar. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein erstarrendes Oel, welches auf Thon gepresst wurde. Die mehrmals aus Alkohol um-

kristallisierten Kristalle schmelzen bei 110 °, dieselben lösen sich in Säuren und sind identisch mit dem Methylthiokarbanilid: $C{<}\begin{matrix}N{-}EH_5\\ NHCH_5\\ SCH_3\end{matrix}$.

Demnach hat der Diphenylthioharnstoff in der Pseudoform reagiert und ist methyliert worden.

Von Verbindungen, die ebenfalls die Gruppe C = S enthalten, wurden noch Thioharnstoff und Schwefelkohlenstoff untersucht. Auf die erste Verbindung wirkt Diazomethan noch träger ein wie auf Thiokarbanilid. Nach 24stündigem Stehen wurde der Aether abdestilliert. Es hinterbleibt neben viel unverändertem Thioharnstoff ein Oel von betäubendem Geruch. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert Diazomethan verhältnismässig leicht. Ueber Nacht entfärbt sich die gelbe Lösung vollständig und beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das in noch höherem Masse den widrigen Geruch des aus Thioharnstoff enstandenen Produkts besitzt. Näher sind diese Körper nicht untersucht worden.

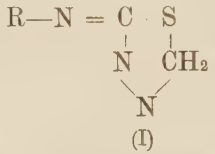
Konstitution des Additionsproduktes von Phenylsenföl und Diazomethan.

Die genannten Komponenten vereinigen sich nach der Gleichung:

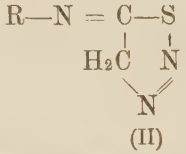
$$CH_2N_2 + C_7H_5NS = C_8H_7N_3S.$$

Das Additionsprodukt ist eine relativ beständige, wohl charakterisierte Verbindung; es lag daher die Vermutung nahe, dass die Vereinigung unter Ringschluss stattgefunden hat. In Uebereinstimmung damit befinden sich die Untersuchungen Buchners (l. c.) über den die charakteristische Gruppe enthaltenden Diazoessigester, der sich an die Kohlenstoffdoppelbindung unter Bildung von Stickstofffünfringen addiert, wobei der Diazoring erst gespalten wird. Die Sprengung findet, wie diese Untersuchungen ferner gelehrt haben, zwischen dem Kohlenstoff und einem Stickstoff der Diazogruppe statt. Dieselbe Wirkungsweise war bei dem Diazomethan zu erwarten und die schon ausgeführten Untersuchungen von v. Pechmann bestätigten diese Erwartungen. Die Möglichkeit der Bildung eines Ringes ist durch das Vorhandensein der Gruppe N = C = S in den Senfölen gegeben, die als Ganzes oder zum Teil an der Reaktion beteiligt sein kann. Im ersten Falle müsste ein Sechsring entstehen; die Bildung eines solchen ist aber, wie eine einfache

Ueberlegung ergibt, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, ausgeschlossen. Ist bloss ein Teil der Gruppe N = C = S beteiligt, dann entstehen Fünfringe ; und je nachdem die Gruppe N = C oder C = S am Ringschluss teilnimmt, entsteht ein Stickstoff-Kohlenstoff-Fünfring oder ein Fünfring, der Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel als Glieder enthält. Da nun der Schwefel weder durch Quecksilberoxyd herausgenommen wird, noch bei der Oxydation durch rauchende Salpetersäure eine Sulfosäure entsteht, so ist es am wahrscheinlichsten, dass er als Ringglied in der Verbindung enthalten ist, dass also das Diazomethan sich an die Gruppe C = S addiert hat. Unter dieser Voraussetzung kann das Diazomethan immer noch in zweierlei Weise angelagert werden, die folgende Formelbilder veranschaulichen, worin R gleich C_6H_5 ist:

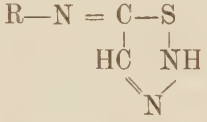


(I)



(II)

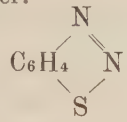
In Formel I ist der Schwefel zweimal an Kohlenstoff gebunden, während er in Formel II zwischen Kohlenstoff und Stickstoff haftet. Nun hat Pulvermacher [1]) durch Kondensation von Phenylthiosemicarbazid mit Ameisensäure eine dem Einwirkungsprodukt von Phenylsenföl und Diazomethan isomere Verbindung erhalten, der er die Formel:



erteilt, die sich aus Formel I durch eine einfache Atomverschiebung ableitet und für die besonders charakteristisch ihre Beständigkeit gegen Reduktionsmittel ist. Offenbar beruht dieses Verhalten auf der Bindung des Schwefels beiderseits an Kohlenstoff ähnlich den Sulfiden, die durch Zink und Salzsäure nicht verändert werden. Da die Verschiedenheit dieser isomeren Verbindungen durch einen direkten Vergleich nachgewiesen werden konnte, bleibt für das Einwirkungsprodukt von Diazomethan und Phenylsenföl die Formel II übrig, in der das Schwefelatom zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gebunden ist. Damit im Einklang steht das Verhalten gegen

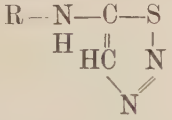
1) Pulvermacher, Ber. d. d. chem. Ges. **27.** 613.

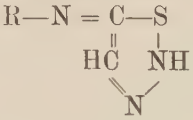
Reduktionsmittel, durch welche der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Aehnlich verhält sich das Diazosulfid von Jakobson [1]) von der Formel:



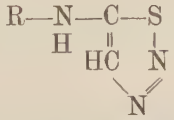
und alle schwefelhaltige Verbindungen, in denen das Schwefelatom als Ringglied enthalten ist und zwischen Kohlenstoff und Stickstoff haftet.

Aus der Formel II leiten sich durch einfache Atomverschiebungen folgende Formeln ab:





Welche von diesen Dreien der neuen Verbindung zukommt, wurde durch die Spaltung der Benzoylverbindung entschieden, die dabei Benzanilid liefert. Dadurch ist bewiesen, dass die Benzoyl- und Phenylgruppe an dasselbe Stickstoffatom gebunden ist, das dann natürlich kein Ringglied sein kann. Demgemäss enthält die ursprüngliche Verbindung die einwertige Gruppe: NHC_6H_5 und es kommt ihr daher mit grösster Wahrscheinlichkeit folgende Formel zu:

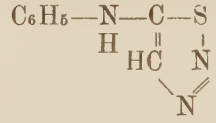


Die Muttersubstanz des neuen Körpers ist das (3)-Thio-(1 . 2)-biazol, so dass er als (4)-Phenylamido-(3)-Thio-(1 . 2)-biazol zu bezeichnen ist. In dem folgenden experimentellen Teil ist er einfach als Phenylamidoisothiobiazol bezeichnet. Er ist ein Diphenylamin, in dem ein Benzolrest durch den Rest des Thiobiazols ersetzt ist und gibt demgemäss in konz. Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure eine blaue Färbung, ähnlich der Diphenylaminreaktion. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, wird er unter Abspaltung der zwei Ringstickstoffatome zersetzt und gleicht auch insofern dem Phenyldiazosulfid Jakobsons, überhaupt allen Verbindungen, die Fünfringe enthalten, in denen zwei Stickstoffatome benachbart gebunden sind.

1) Jakobson, Annalen. **277.** 209.

Experimenteller Teil.

Phenylamidoisothiobiazol.



Zur Darstellung der Verbindung wurden immer 5 cc Nitrosomethylurethan auf Diazomethan verarbeitet; dieselben lieferten 1 gr Diazomethan und diese Menge wurde mit 3.2 gr Phenylsenföl versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Es ist nicht zweckmässig, mehr als 10 gr Senföl und 3 gr Diazomethan auf einmal zur Einwirkung zu bringen. Von den Nadeln abfiltriert hinterlässt das ätherische Filtrat beim Verdunsten des Aethers ein Oel, das auf Zusatz von Ligroin einen weiteren Teil des Reaktionsproduktes liefert. Zur Reinigung werden die Kristalle aus verdünntem Alkohol oder auch aus Aceton und Wasser umkristallisiert. Man erhält dann glänzende weisse Nadeln, die bei 172—173° unter starker Zersetzung schmelzen. Sie sind in Alkohol, Aceton und den gewöhnlichen organischen Lösungsmittel in der Wärme leicht löslich, schwer löslich in Ligroin und Wasser.

0.1928 gr Substanz lieferten mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt 0.3864 gr CO_2 und 0.0768 gr H_2O.

Die Schwefelbestimmungen dieser Verbindungen wurden durch Eintragen der Substanz in ein geschmolzenes Gemenge gleicher Teile Kalinitrat und Kalikarbonat ausgeführt.

0.1966 gr lieferten 0.2615 gr $BaSO_4$.

Für die Formel $C_8H_7N_3S$:

ber.	gef.
54.2	54.6 % C
4.0	4.4 % H
23.7	
18.1	18.2 % S

Das Phenylamidoisothiobiazol ist in kalter Lauge und Karbonatlösung unlöslich, von warmer Natronlauge wird es unter Zersetzung gelöst. In konz. Säuren unzersetzt löslich, scheidet es sich auf Zusatz von Wasser wieder aus. Beim Erwärmen mit verdünnten

Säuren entweicht Schwefelwasserstoff; ausserdem entsteht Anilin, welches durch die Chlorkalkprobe identifiziert wurde. Das Phenylamidoisothiobiazol wird durch starke Oxydationsmittel zerstört; seine konz. Schwefelsäurelösung wird durch eine Spur Salpetersäure blauviolett gefärbt, eine Reaktion ähnlich der des Diphenylamins.

Beim Schmelzen der Substanz findet Gasentwicklung statt. Zur Untersuchung des Gases wurde die Substanz mit Sand gemengt und im Kohlensäurestrom erhitzt, das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen; es erwies sich als Stickstoff. Die Menge betrug $^2/_3$ des Gesamtstickstoffgehalts der Verbindung.

	ber.	gef.
$^2/_3$ N	15.8	15.5 %

Mit alkoholischer Sublimatlösung liefert es eine in glänzenden Nädelchen kristallisierende Quecksilberverbindung, die aus verd. Alkohol oder aus Aceton und Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 193° zeigt.

0.1997 gr Substanz lieferten 0.0175 Cl

0.2248 gr lieferten 0.0184 gr Cl und 0.1254 gr HgS.

Für eine Verbindung von der Formel: $C_8H_6N_3S.HgCl$

ber.		gef.
8.6	8.76	8.2 % Cl
48.6		48.1 % Hg.

Trinitrophenylamidoisothiobiazol.

Während Salzsäure und Schwefelsäure das Isothiobiazol zersetzen, treten bei der Einwirkung von Salpetersäure Nitrogruppen in den Benzolkern ein. Erwärmt man die Verbindung mit verd. Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und beim Erkalten scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag aus. Denselben Körper erhält man, wenn die Substanz mit konz. Salpetersäure oder einem Gemisch von konz. Schwefel- und Salpetersäure behandelt wird. 1 gr Isothiobiazol wurde mit ca. 10 gr konz. Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Alsbald tritt stürmische Reaktion ein und unter Entwicklung von roten Dämpfen geht alles in Lösung. Aus der dunkelroten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schon Kristalle des Nitroprodukts aus, deren Menge auf Zusatz von Wasser zunimmt. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und den übrigen organischen Solventien schwer löslich.

Man kann es aus Aceton und Wasser oder aus Eisessig, in dem es in der Wärme leicht löslich is, umkristallisieren. Es stellt dann gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 221 ° dar.

0.0940 gr gaben 0.09476 gr Schwefel

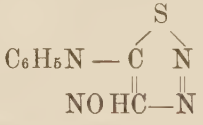
0.1130 gr lieferten 27.6 cc Stickstoff bei 22 ° und 713 mm Druck.

Für die Formel: $C_8H_4N_6O_6S$

ber.	gef.
10.25	10.1 % S
26.9	27.1 % N.

In konz. heisser Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, fällt das Trinitroprodukt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Mit konz. Salzsäure kann man es längere Zeit kochen, ohne dass Zersetzung eintritt; gegen Eisessig und Dichromat ist es beständig. Der Körper zeigt die Eigenschaft einer Säure, indem er sich in Laugen und Karbonaten löst. Mit Natronlauge entsteht eine rote Lösung, woraus sich alsbald ein Natronsalz in orangegelben Nadeln abscheidet.

Nitrosophenylamidoisothiobiazol.



Mit salpetriger Säure behandelt gibt das Isothiobiazol ein Nitrosamin. 1 gr. Substanz wurde in Alkohol gelöst und mit einem Molekül Amylnitrat versetzt und nach und nach Salzsäure zugegeben. Nach einiger Zeit fällt man das Nitrosamin mit Wasser aus. Man erhält es in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln, die durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein weiss erhalten werden und den Schmelzpunkt 98 ° zeigen.

0.0893 gr lieferten 22.1 cc Stickgas bei 18 ° und 726 mm Druck.

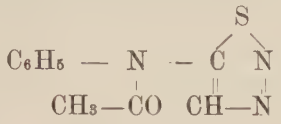
Für die Formel: $C_8H_6N_4SO$

	ber.	gef.
N	27.18	27.25.

Das Nitrosamin ist in Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich und wird aus ersteren durch Ligroin, aus letzterem Lösungsmittel durch Wasser wieder ausgefällt. Mit Phenol und konz.

Schwefelsäure gibt es die Liebermann'sche Reaktion Mit Mineralsäuren und Zinkstaub tritt unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff Zersetzung ein.

Acetylphenylamidoisothiobiazol.



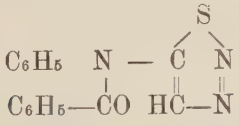
Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas essigsaurem Natrium. 1 gr wurde mit 3 gr Essigsäureanhydrid und 0.2 gr essigsaurem Natrium schwach erwärmt. Die Reaktion beginnt sich durch leichtes Sieden bemerkbar zu machen. Nach ½ Stunde lässt man erkalten, wobei die ganze Flüssigkeit kristallinisch erstarrt. Man zersetzt das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser und erhält Blättchen des Acetylprodukts. In Alkohol leicht löslich, fallen sie auf Zusatz von Wassser wieder aus. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie glänzend weisse Blättchen, die bei 162° schmelzen.

0.1620 gr lieferten 0.3276 gr CO_2 und 0.0782 gr H_2O
0.1562 gr lieferten 27.1 cc Stickgas bei 9° und 711 mm Druck.

Für die Formel: $C_{10}H_9N_3SO$

ber.	gef.
54.87	55.1 % C
4.6	5.3 % H
19.2	19.2 % N

Benzoylphenylamidoisothiobiazol.



Dieselbe entsteht bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge. 2 gr wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und Natronlauge tropfenweise so lange hinzugefügt,

bis die Flüssigkeit eine bleibende alkalische Reaktion zeigt. Dabei erstarrt das Oel. Die Kristalle wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und stellen lange weisse Nadeln dar, die bei 157 ° schmelzen. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie bei der Acetylverbindung. Beim Behandeln mit Säuren und Zinkstaub entweicht Schwefelwasserstoff. Sie gibt die Tafel'sche Reaktion.

0.0906 gr lieferten 12.7 cc Stickgas bei 21 ° und 720 mm Druck.

Für die Formel: $C_{15}H_{11}N_3SO$

ber.	gef.
14.9 % N	15.1 %

Spaltung der Benzoylverbindung.

Um einen möglichst feinen Kristallbrei zur Reduktion zu erhalten, wurde die verdünnte alkoholische Lösung rasch abgekühlt. Zu diesem fügt man verdünnte Schwefelsäure und allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen. Unter Wasserstoffentwicklung wird die Verbindung gespalten, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoff entweicht. Nach 1 bis 1½ stündigem Digerieren wurde vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser ein gelbes Pulver gefällt. Dasselbe, der trocknen Destillation unterworfen, liefert ein gefärbtes Sublimat, welches mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol mehrmals umkristallisiert wurde. Zuletzt erhält man glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 161 °, welche sich bei der Prüfung als Benzanilid erwies.

II. Abschnitt.

Theoretischer Teil.

Der Umstand, dass Diazomethan sich an die Gruppe C=S unter Bildung von einem Fünfring addiert, liess es angezeigt erscheinen, die Versuche auf Verbindungen auszudehnen, welche die Gruppe C=O enthalten. Daher liess ich Diazomethan auf Aldehyde und Ketone einwirken und wählte Benzaldehyd und Aceton, bei denen aber keine Einwirkung wahrgenommen werden konnte. Anders verhalten sich Ketonverbindungen vom Typus des Benzochinons. In aetherischer Lösung wirkt Diazomethan momentan ein und nach einigen Augenblicken fällt ein gelber, bald rot werdender Niederschlag aus, der beim Liegen an der Luft unter Glimmen sich in Kohle verwandelt. Während Benzochinon demnach lebhaft reagiert, wird Durochinon gar nicht angegriffen und beide Componenten können unverändert wiedergewonnen werden. Da das Reaktionsprodukt des gewöhnlichen Chinons mit Diazomethan wegen seiner Veränderlichkeit sich zur Untersuchung wenig eignete, prüfte ich das Verhalten anderer chinoider aromatischer Körper, vor allem Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin. Beide wirken bei Zimmertemperatur unter lebhafter Stickstoffentwickelung auf Diazomethan ein und sofort scheiden sich rotbraune Nädelchen der Reaktionsprodukte aus. In beiden Fällen scheint die Einwirkung ähnlich zu verlaufen, indem Nitrosophenol zu einem schwach sauren, die Nitrosobase zu einem basischen Körper führt. Dieses deutet darauf hin, dass es die Nitrosogruppe ist, die an der Reaktion teilnimmt.

Diese Beobachtungen legten es nahe, auch das Verhalten der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe gegen Diazomethan kennen

zu lernen. Es wurden daher das leicht zugängliche Nitrosobenzol und einige seiner Homologen einer näheren Untersuchung unterworfen.

Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosokohlenwasserstoffe.

Gleiche Moleküle Diazomethan und Nitrosobenzol in Aether gelöst wirken unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Aufschäumen auf einander ein. Sofort nach beendigter Gasentwicklung scheiden sich Kristalle des Reaktionsproduktes aus.

Ganz ähnlich verhält sich p-Nitrosotoluol; beim Vermischen der Lösungen beobachtet man hier ebenfalls eine stürmische Gasentwicklung und das Reaktionsprodukt scheidet sich in grossen gelben Blättern ab. Weniger lebhaft reagiert o-Nitrosotoluol.

Als Nebenprodukt wird in diesen Fällen immer Phenylcarbylamin resp. seine Homologen erhalten und zwar in beträchtlicher Menge, bis zu etwa 50 % des angewandten Nitrosokörpers.

Dass Diazomethan nur auf die aromatischen Nitrosoverbindungen, welche die Nitrosogruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten, einwirkt, beweist das negative Verhalten der Nitrosamine; so konnte z. B. Nitrosodimethylin nach 12stündigem Stehen mit Diazomethan unverändert wiedergewonnen werden. Ebenso zeigen die beiden durch die Stellung der Nitrosogruppe sich unterscheidenden Nitrosodiphenylamine einen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Diazomethan. Während das Nitrosamin von der Formel: $(C_6H_5)_2—N—NO$ intakt bleibt, wird der im Kern substituierte Nitrosokörper: $C_6H_5C_6H_4NO—N.H$ ebenso glatt von Diazomethan umgewandelt wie Nitrosobenzol selbst.

Constitution der neuen Verbindungen.

Die neuen durch ihr Kristallisationsvermögen ausgezeichneten gelben Verbindungen entstehen durch Wechselwirkung äquimolekularer Mengen Nitrosokörper und Diazomethan unter Abspaltung des gesammten Diazostickstoffes z. B. nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO + CH_2N_2 = N_2 + C_7H_7NO.$$

Ueberlegt man, in welcher Weise dieser Vorgang stattfinden könnte, so drängen sich zwei Möglichkeiten auf: entweder die

Methylengruppe wird an die Nitrosogruppe addiert unter Bildung eines Dreirings: $C_6H_5N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown CH_2\end{smallmatrix}$ oder das Nitrosobenzol reagiert gar nicht als solches, sondern als ein damit isomeres Orthochinonderivat von der Formel $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$ unter Bildung des Methylaethers

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown NCH_3\end{smallmatrix}.$$

Für die erste Möglichkeit schien das Gesammtverhalten der neuen Verbindung, so weit es bekannt geworden ist, zu sprechen. Es stellte sich jedoch heraus, dass sie das doppelte Molekulargewicht besitzt und ihr demnach etwa die Formel:

$$\begin{array}{c}C_6H_5-N-CH_2-N-C_6H_5\\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad O-CH_2-O\end{array}$$

zu erteilen wäre [1]), mit welcher ihre Reaktionen im Grossen und Ganzen ebenfalls vereinbar sind. Die Molekulargewichtsbestimmung konnte zwar nicht mit dem Nitrosobenzolderivat selbst wegen seiner Zersetzlichkeit bewerkstelligt werden, wohl aber gelang sie mit dem p-Bromderivat: C_7H_8NOBr, das sowohl aus jenem durch Bromieren, als auch aus p-Bromnitrosobenzol und Diazomethan erhalten worden ist.

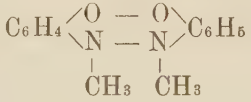
Als bestimmend für jene Formel kommt vor allem die Spaltung der Verbindung in Betracht, in Phenylhydroxylamin und Formaldehyd, welche auf zweierlei Weise gelungen ist. Kochende Säuren liefern p-Amidophenol, zweifellos aus Phenylhydroxylamin durch Umlagerung entstanden; statt Formaldehyd konnte hier sicher nur Ameisensäure konstatiert werden. Freies oder essigsaures Phenylhydrazin spalten aber in Phenylhydroxylamin und ein Hydrazon des Formaldehyds, welches zwar mit keinem der bekannten identisch, als solches jedoch durch seine Darstellung aus dem Aldehyd und Phenylhydrazin erkannt wurde. Die Spaltung ist demnach eine hydrolytische und verläuft nach der Gleichung:

$$C_7H_7NO + H_2O = C_6H_5N\begin{smallmatrix}H\\ OH\end{smallmatrix} + CH_2O.$$

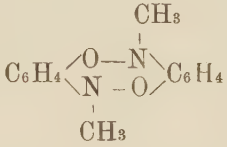
Bemerkenswert ist das Verhalten gegen alkoholisches

1) Nachdem meine Versuche schon ausgeführt waren, erfuhr ich durch eine Abhandlung in dem Bericht der Züricher naturforschenden Gesellschaft, dass Bamberger denselben Körper aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd erhalten hat und für ihn die nämliche Formel vorschlägt.

Kali, wobei zunächst Nitrosobenzol entsteht, welches aber rasch weiter in Azoxybenzol übergeht. Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung durch alkoholisches Kali in derselben Weise wie durch Säuren oder Phenylhydrazin gespalten wird, wäre das Nitrosobenzol aus primär gebildetem Phenylhydroxylamin durch Oxydation entstanden; die Rolle des Oxydationsmittels hätte wohl die alkalische Formaldehydlösung spielen müssen. Möglicherweise ist aber noch eine andere Interpretation dieser Umwandlung des neuen Körpers in Nitrosobenzol statthaft, welche von der Annahme ausgeht, dass das Nitrosobenzol, wie schon oben angeführt, als ein Orthoimidochinon reagiert und durch Diazomethan einfach methyliert wird zu dimolekularem $C_6H_4\begin{matrix}O\\NCH_3\end{matrix}$ etwa:

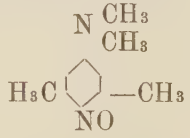


oder da die Verbindung kein Oxydationsmittel ist, eher



und letzteres durch Kali wieder verseift wird.

Diese Voraussetzung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass ein diortho- gleichzeitig auch para-substituiertes Nitrosobenzol, nämlich das von Nölting[1]) dargestellte:



gegen Diazomethan sich völlig indifferent verhält.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass dem Eingreifen des Diazomethans in die Nitrosogruppe ein mechanisches, räumliches Hindernis im Wege stehe — wie nach den Beobachtungen V. Meyers dem Eintritt des Methyls in diorthosubstituierte Benzolkarbonsäure unter dem Einfluss alkoholischer Salzsäure — wurde eine solche, die symmetrische Tribrombenzoësäure, der Behandlung mit Diazomethan unterworfen und dabei glatt in den Methylester verwandelt.

1) Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. **24.** 563.

Sonach scheint keine Berechtigung vorzuliegen, das indifferente Verhalten der zuletzt genannten Nitrosoverbindung auf sterische Hindernisse zurückzuführen, wodurch natürlich die Teilnahme der der Nitrosogruppe des Nitrosobenzols benachbarten Wasserstoffatome an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Trotzdem begegnen dieser Anschauung berechtigte Zweifel, weil es mir nicht gelungen ist, durch Spaltung des methylierten Nitrosobenzols ein Diorthoderivat des Benzols zu erhalten; deshalb muss einstweilen die oben gegebene Formel:

$$C_6H_5—N—CH_2—N \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ O—CH_2—O \end{matrix},$$

wonach die Produkte, welche aus Diazomethan und den Nitrosoabkömmlingen des Benzols entstehen, als Formaldehydderivate erscheinen, bevorzugt werden, und sie werden in den folgenden Zeilen als Dimethylendialkylhydroxylamine bezeichnet werden.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid führt zu einer gut kristallisierenden Verbindung, welche kein Acetylderivat zu sein scheint und durch Kali in eine sauerstofffreie Base verwandelt wird. Die Konstitution dieser Produkte ist nicht aufgeklärt worden.

Experimenteller Teil.

Dimethylendiphenylhydroxylamin.

Zur Darstellung wurden immer höchstens je 1 gr Diazomethan (aus 5 cc Nitrosomethylurethan) und 2.7 gr Nitrosobenzol in ätherischer Lösung zusammengegossen. Die grüne Lösung des Nitrosokörpers wird sofort braun und nimmt unter lebhafter Stickstoffentwicklung alsbald eine rein gelbe Färbung an, während gleichzeitig eine Abscheidung von gelben Nadeln stattfindet. Aus der Mutterlauge kann noch eine weitere Menge gewonnen werden. Zur Reinigung kann man die Lösung der neuen Verbindung in Chloroform mit Ligroin ausfüllen oder ebensogut aus verdünntem Alkohol oder Eisessig umkristallisieren. Glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 177° unter Zersetzung.

0.0958 gr lieferten 0.2480 gr CO_2 und 0.0516 gr H_2O
0.1781 gr » 0.4605 gr CO_2 und 0.0888 gr H_2O
0.1115 gr » 12.1 cc Stickgas bei 17.5° und 726 mm Druck
0.1042 gr » 11.3 cc Stickgas bei 15° und 726 mm Druck.

Für die Formel: $C_{14}H_{24}N_2O_2$

ber.	gef.	
69.4	70.5	70.4 % C
5.8	6.0	5.6 % H
11.6	12.0	12.1 % N

Die Kristalle sind löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Wärme, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin. Beim Aufbewahren färben sich die gelben Kristalle allmählich dunkler und nehmen den Geruch von Isonitril an. Dieselbe Zersetzung tritt auch im Vakuum ein, woraus sich der Fehler in der Analyse erklärt. In verdünnten Säuren und Alkalien ist die Verbindung unlöslich; von konz. Säuren wird sie mit gelber Farbe unter Zersetzung gelöst. Als Zersetzungsprodukt lässt sich p-Amidophenol durch den Schmelzpunkt 186° und seine Reaktion mit Chlorkalklösung nachweisen. Mit verdünnten Säuren gekocht erhält man ein saures Destillat, welches ein in Nadeln kristallisierendes Bleisalz liefert. Letzteres ist identisch mit ameisensaurem Blei.

Fehling'sche Lösung wird in der Wärme schwach reduziert; beim Kochen entweichen stechend riechende Dämpfe von Nitrosobenzol. Bromwasser fällt einen gelbroten Niederschlag des Bromsubstitutionsprodukts; beim Erwärmen entsteht ein grüner Nitrosokörper. Oxydation mittels Schwefelsäure und Dichromat liefert einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, der Chinongeruch besitzt. Reduktionsmittel führen zu Anilin.

Dimethylendi-p-Brompheuylhydroxylamin.

Die gelben Nadeln werden in Chloroform gelöst und mit 2 Molekülen Brom in Chloroform versetzt. Alsbald scheidet sich das Reaktionsprodukt aus, dabei findet Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Nach längerem Stehen in Eis erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von oberflächlich rot gefärbten, körnigen Kristallen.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, schwer löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, aus dem sie in Nadeln umkristallisieren, die bei 228° schmelzen.

0.0714 gr lieferten 0.0669 gr Bromsilber
0.1167 gr „ 0.1077 gr »

Für die Formel: $C_{14}H_{12}N_2O_2Br_2$

ber.	gef.
40	39.9 % Br
	40.0 % Br.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol mit dem Eykmannschen Apparat lieferte folgende Werte:

ber.	gef.
	356
400	345
	367

Dasselbe Produkt erhält man aus p-Br-Phenylhydroxylamin und Diazomethan. Mit alkoholischem Kali wird es umgewandelt in p-Dibromazoxybenzol, das bei 172° schmilzt.

0.2011 gr lieferten 0,0903 gr Br.

Für die Formel: $(BrC_6H_4N)_2O$

ber.	gef.
45	44.9 % Br.

Verseifung des Dimethylendiphenylhydroxylamin durch alkoholisches Kali.

Erwärmt man die gelbe alkoholische Lösung dieser Verbindung mit alkoholischem Kali, so färbt sie sich zunächst grün, was auf die Bildung von Nitrosobenzol hindeutet. Diese grüne Färbung verschwindet sehr rasch und es resultiert eine dunkelrot gefärbte Lösung, aus der verd. Säuren und Wasser ein hellgelbes Oel fällen, das allmählich zu Nadeln erstarrt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol zeigen sie den Schmelzpunkt 36° und das Verhalten des Azoxybenzols. Da die Menge nicht zu einer Analyse hinreichte, wurde es zu Hydrazobenzol reduziert und dieses in Benzidin umgelagert, welch letzteres durch das schwerlösliche Sulfat, den Schmelzpunkt und die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff und Bromwasser identifiziert wurde. Das analog entstandene Azoxytoluol (s. u.) wurde analysiert.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Behandelt man das Dimethylendiphenylhydroxylamin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat, so tritt in gelinder Wärme Lösung und eine dunkle Färbung ein. Die Flüssigkeit siedet ohne Wärmezufuhr weiter. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein bald kristallinisch erstarrendes Oel ab. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, erhält man weisse, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 205 °.

0.1003 gr geben 0.2629 gr CO_2 und 0.0047 gr H_2O
0.1125 gr » 0.2956 gr CO_2 » 0.0051 gr H_2O
0.1037 gr » 9.7 cc Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_2$

ber.	gef.	
72.2	72.5	72.4 % C
5.3	5.2	5.0 % H
10.5		10.5 % N.

Darnach wäre die Verbindung nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{14}N_2O_2 + C_2H_4O_2 = C_{16}H_{14}N_2O_2 + 2H_2O$$

entstanden.

In den organischen Lösungsmitteln ist diese Verbindung schwer löslich mit Ausnahme von Benzol und Alkohol, in Wasser unlöslich. Eine Acetylbestimmung ergab die Abwesenheit der Acetylgruppe. Durch alkoholisches Kali wird sie gespalten, wobei eine stickstofffreie Base ensteht. Letztere ist in den organischen Solventien ziemlich löslich, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Aus letzterem Lösungsmittel umkristallisiert, stellt sie weisse verfilzte Nädelchen dar vom Schmelzpunkt 129°, mit salpetriger Säure liefert die Base in Nitrit; leicht löslich in Wasser. Durch Chlorkalk oder Eisenchlorid wird sie nicht charakteristisch verändert. In konz. Schwefelsäure wird sie durch festes Dichromat rot gefärbt.

0.0925 gr geben 0.2684 gr CO_2 und 0.0603 gr H_2O
0.1055 gr » 13.8 cc Stickgas bei 19° und 728 mm Druck.

Das entspricht:

79.1 % C
7.2 % H
14.3 % N
100.6 %

Die Untersuchung dieser beiden Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethylendiphenylhydroxylamin.

2.4 gr Dimethylenphenylhydroxylamin wurden in 50 gr 50% Essigsäure erwärmt und zu dieser Lösung 2.2 gr (1 Molekül) Phenylhydrazin, das in 5 cc Eisessig gelöst war, hinzugegeben; man erhält die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden. Beim Erkalten scheiden sich Blättchen aus. Denselben Körper erhält man beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Dimethylendiphenylhydroxylamins mit salzsaurem Phenylhydrazin. Zur Reinigung wird er aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Daraus scheiden sich gelbe grosse Blätter ab, die zwischen 160—170 ° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

0.1544 gr lieferten 0.3973 gr CO_2 und 0.0865 gr H_2O
0.1140 gr » 0.2929 gr CO_2 „ 0.0626 gr H_2O
0.1230 gr » 25.4 cc Stickgas bei 16° und 742 mm Druck
0.1191 gr » 24.1 cc Stickgas bei 13° und 734 mm Druck.

Für die Formel: $C_7H_8N_2$

ber.		gef.
70.0	70.1	70.2 % C
6.6	6.2	6.1 % H
23.2	23.5	23.1 % N

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Essigäther nach der Siedemethode ergab folgende Werte:

ber.	gef.
120	147
	133
	136

Darnach erscheint die Verbindung als ein

Phenylhydrazon des Formaldehyds.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd sind bereits verschiedene Produkte erhalten worden. Zuerst erhielten Wellington und Tollens[1]) eine bei 183—184° schmelzende kompliziert zusammengesetzte Verbindung: $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$, welche die Hydrazonreaktion nicht giebt. Später hat Walker[2]) die

1) Ber. d. d. chem. Gesellschaft. **18.** 3300.
2) Ber. d. d. chem. Gesellschaft. **29.** R. 277.

Reaktion genauer untersucht und nicht weniger als 4 neue Körper erhalten: 1. einen vom Schmelzpunkt 111—113° und der Zusammensetzung der obengenannten; 2. ein dimolekulares Produkt vom Schmelzpunkt 189—193°; 3. ein monomolekulares von der Formel $C_6H_5NH—N=CH_2$ und zwischen 140—155° schwankendem Schmelzpunkt, das leicht in einen 4. bei 139—140° schmelzenden Körper übergeht.

Da somit die von mir erhaltene Verbindung mit keiner der bekannten identisch ist, so war es zunächst zweifelhaft, ob sie als ein Hydrazon des Formaldehyds aufgefasst werden durfte. Dass dieses aber thatsächlich der Fall ist, folgt daraus, dass ihre Darstellung auch aus Phenylhydrazin und Formaldehyd unter Einhaltung bestimmter Bedingungen gelang.

50 gr Phenylhydrazin wurden in 600 cc 50 % Essigsäure gelöst und auf ca. 70° erwärmt, alsdann mit $^2/_3$ Molekül Formaldehyd in 600 cc 50 % Essigsäure versetzt. Die klare Lösung scheidet beim Erkalten gelbe Flocken ab, die aus Eisessig oder verdünntem Alkohol umkristallisiert werden können. Schmelzpunkt ca. 170°.

0.2039 geben 43.5 cc Stickgas bei 17.5° und 718 mm Druck

0.1656 » 0.4272 gr CO_2 und 0.0950 gr H_2O.

Für $C_7H_8N_2$

ber.	gef.
70.0	70.3 % C
6.6	6.3 % H
23.3	23.2 % N.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Hydrazone geben mit Schwefelsäure und Dichromat beim Schütteln eine violettblaue Lösung; nach einiger Zeit geht sie in Grün über.

Demgemäss wird das Dimethylendiphenylhydroxylamin in Formaldehyd und eine Verbindung, die nur Phenylhydroxylamin sein kann, gespalten. Um letzteres nachzuweisen, wurde versucht, das Hydrazon durch Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf Dimethylendiphenylhydroxylamin darzustellen. In der That entsteht bei gelindem Erwärmen auch auf diese Weise das Hydrazon neben Phenylhydroxylamin. Letzteres wurde durch Essigsäure ausgezogen und aus der koklensauren Lösung mit Aether extrahiert. Durch den Schmelzpunkt 83° und seine sonstigen Eigenschaften wurde es identifiziert.

Dimethylendi-p-tolylhydroxylamin.

p-Nitrosotoluol verhält sich gegen Diazomethan gerade wie sein niederes Homologes. 1.8 gr Nitrosotoluol, in Aether gelöst, wurden mit 0.6 gr Diazomethan (aus 3 cc Nitrosomethylurethan) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Die Farbe schlägt rasch unter lebhafter Stickgasentwicklung in gelb um und gleichzeitig entsteht ein gelber Niederschlag. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie bei der entsprechenden Verbindung des Nitrosobenzols. Der neue Körper kristallisiert in grossen Blättern, die nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 218° zeigen.

0.1225 gr geben 0.3200 gr CO_2 und 0.0700 gr H_2O
0.0972 gr » 0.2540 gr CO_2 und 0.0560 gr H_2O.

Für die Formel: C_8H_9NO

ber.		gef.
71.1	71.3	71.2 % C
6.6	6.3	6.4 % H

Die Verbindung ist etwas beständiger als das niedrigere Homologe, immerhin macht sich nach einigen Stunden eine Zersetzung durch Uebergang in eine dunklere Farbe bemerkbar, die aber nur langsam fortschreitet. In der Wärme reduziert sie Fehling'sche Lösung stärker als Dimethylendiphenylhydroxylamin, im übrigen zeigt sie dasselbe Verhalten.

Verseifung durch alkoholisches Kali.

Kocht man das Derivat mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali, so resultiert eine rote Lösung, aus der beim Ansäuren ein gelber flockiger Niederschlag fällt. 3 gr wurden mit 4 gr 20%igem alkoholischem Kali auf dem Wasserbad erwärmt. Das Auftreten einer vorübergehenden Grünfärbung wurde hier nicht beobachtet. Es entsteht nach einigen Minuten eine rotgefärbte Lösung. Man säuert mit verd. Schwefelsäure an und filtriert von dem gelben Niederschlag ab. Derselbe wurde dreimal aus verd. Alkohol umkristallisiert, aus dem er sich in Nadeln vom Schmelzpunkt 70—71° abscheidet. Er ist p-Azoxytoluol, welches mit einem direkt dargestellten Präparat verglichen, sich damit vollkommen identisch erwies.

0.1075 gr lieferten 0.2943 gr CO_2 und 0.0564 gr H_2O
0.0975 gr » 10.7 cc Stickstoff bei 16° und 744 mm Druck
0.0962 gr » 10.5 cc Stickstoff bei 18° und 722 mm Druck.

Für die Formel: $C_{14}H_{14}N_2O$

ber.	gef.		
74.4	74.6	—	— % C
6.2	6.9	—	— % H
12.4	—	12.6	12.3 % N.

Dimethylendi-o-tolylhydroxylamin.

0.42 gr Diazomethan (aus 2 cc Nitrosomethylurethan) wurden mit 1.2 gr o-Nitrosotoluol, welches in Aether gelöst war, versetzt. Eine Braunfärbung der Lösung konnte nicht wahrgenommen werden; ebensowenig war die Stickstoffentwicklung lebhaft. Das Reaktionsprodukt scheidet sich erst nach 3—4 Stunden ab. Beim Verdunsten der ätherischen Mutterlauge hinterbleibt ein Oel, aus dem sich eine zweite Kristallisation des neuen Körpers abscheidet. Der ölige Rückstand besitzt den Geruch des Isonitrils. Die Kristalle zeigen dieselben Lösungsverhältnisse wie das Isomere. Sie wurden zweimal aus Alkohol umkristallisiert und schmelzen dann bei 188°.

0.1317 gr lieferten 0.3445 gr CO_2 und 0.0750 gr H_2O
0.1176 gr » 11.1 cc Stickgas bei 20° u. 740 mm Druck.

Für die Formel: C_8H_9NO

ber.	gef.	
71.1	71.3	— % C
6.6	6.3	— % H
10.4	—	10.5 % N.

Verseifung durch alkoholisches Kali.

Erwärmt man die Lösung dieser Verbindung mit alkoholischem Kali, so treten dieselben Erscheinungen ein wie bei dem Paraderivat. Aus der hellgelben Lösung fällt verd. Schwefelsäure ein Oel, welches nach längerem Stehen in Eis erstarrt und nach öfterem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 59—60° schmilzt. Es ist daher o-Azoxytoluol.

Inhalt.

Einleitung 7

Erster Abschnitt: **Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf schwefelhaltige Verbindungen.**

Theoretischer Teil 10

Experimenteller Teil.

Phenylamidoisothiobiazol 14

Trinitrophenylamidoisothiobiazol 15

Nitrosophenylaminisothiobiazol 16

Acetylphenylamidoisothiobiazol 17

Benzoylphenylamidoisothiobiazol 17

Spaltung der Benzoylverbindung 18

Zweiter Abschnitt: **Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosokohlenwasserstoffe.**

Theoretischer Teil 19

Experimenteller Teil.

1) Dimethylendiphenylhydroxylamin 23

Dimethylendi-p-Bromphenylhydroxylamin 24

Verseifung des Dimethylendiphenylhydroxylamins . . 25

Einwirkung von Essigsäureanhydrid 26

Einwirkung von Phenylhydrazin: Phenylhydrazon des Formaldehyds 27

2) Dimethylendi-p-tolylhydroxylamin 29

Verseifung desselben 29

3) Dimethylendi-o-tolylhydroxylamin 30

Verseifung desselben 30